

Chemiker seinen Dank an die Physik für die Ausbildung von Meßmethoden und Theorie darin zum Ausdruck bringen kann, daß er neue Gesetzmäßigkeiten aufdeckt, die nun auch wiederum auf die physikalische Forschung anregend und befruchtend einwirken.

Die Durchführung der im vorstehenden angeführten magnetischen Messungen wurde dadurch ermöglicht, daß

die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft die Mittel für die Beschaffung einer magnetischen Meßeinrichtung zur Verfügung stellte. Wir benutzten die von E. Wedekind²⁸⁾ angegebene Apparatur, die sich auch für Messungen bei höheren Temperaturen bestens bewährte.

[A. 10.]

²⁸⁾ Ztschr. angew. Chem. 41, 771 [1928].

Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen.

2. Acetylen*).

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. K. W. HOFMANN¹⁾.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 6. Februar 1931.)

Die Kondensation des Acetylen ist zuerst von Berthelot²⁾ eingehend untersucht worden. Nachdem in der Folgezeit eine große Zahl von Forschern, darunter Moissan³⁾, Rich. Meyer⁴⁾, Zelinsky⁵⁾ u. a. diesem Problem theoretische und experimentelle Beachtung geschenkt haben, hat neuerdings Franz Fischer⁶⁾ mit seinen Mitarbeitern Versuche unternommen, die eine industrielle Auswertung des Verfahrens zum Ziele haben. Es war Fischer gelungen, methanhaltiges Koksofengas durch den Einfluß dunkler elektrischer Entladungen bis zu 10% mit Acetylen anzureichern. Peters⁷⁾ hat diese Ausbeute durch apparative Anordnungen verbessert. Krauch⁸⁾ beschreibt eine Versuchsanordnung der I. G. Farbenindustrie A.-G., bei der in einem Schönherrofen mit 60 bis 80 cm Lichtbogenweite aus methanhaltigem Kokereigas mit einem Stromaufwand von 1 kW 90 l Acetylen erhalten werden⁹⁾.

Mit diesen acetylenhaltigen Gasen sowie mit reinem Acetylen hat Fischer die Herstellung flüssiger Motorbetriebsmittel eingehend geprüft. Durch Wahl geeigneter Katalysatoren ließ sich das Acetylen bis zu 70% in flüssige Bestandteile umwandeln. In gleicher Weise gelang es, an Kontakten metallischer Natur, die für Hydrierungsvorgänge besonders geeignet sind, das Koksofengas, welches nach der Behandlung mit dunklen elektrischen Entladungen außer 10% C₂H₂ etwa 70% Wasserstoff enthält, in wasserstoffreiche flüssige Anteile umzuwandeln.

Franz. Pat. 666 611 und Engl. Pat. 316 422 sowie Franz. Pat. 35 190 der I. G. Farbenindustrie A.-G. empfehlen als Kontaktsubstanzen, welche eine gute Ausbeute der Acetylenkondensation gestatten: Zinn, Silicium, Blei, Graphit sowie Zink und Aluminium.

In vorliegender Arbeit werden Versuche beschrieben, in denen diese Umwandlung von Acetylen in flüssige Anteile mit einer Ausbeute von 98% gelingt.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der, wie sie bei den früheren Versuchen zur Kondensation von Äthylen¹⁰⁾ benutzt

worden ist. An Stelle eines Platinofens wird hier in Anbetracht der geringeren Temperatur, deren die Umwandlung von Acetylen bedarf, ein elektrisch geheizter Kupferblock verwendet, der eine außerordentlich konstante Temperatur liefert. Dieser Ofen steht senkrecht, so daß flüssiges Kondensat leicht abgezogen werden kann. Das bei den ersten Versuchen mit Azagin (einer Mischung von Chlorkalk und Bichromat), salzsaurer Kupferchloridlösung und Natronlauge gereinigte Acetylen tritt oben ein und wird nach Verlassen des Kondensationssystems (siehe frühere Mitteilung) mittels der Quecksilberumlaufpumpe in den Prozeß zurückbefördert. Im Laufe der Untersuchungen hat sich ergeben, daß eine Reinigung des Acetylen unterbleiben kann, ohne daß der Kondensationsverlauf beeinflußt wird. Die durch die Kondensation verbrauchte Menge wird durch automatisch nachströmendes Frischgas aus dem Entwickler ersetzt. Während des Umpumpens, das mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h erfolgt, werden in Abständen von 1 h Gasproben entnommen.

Bei Dauerversuchen reichern sich Methan und Wasserstoff, deren Bildung durch geeignete Reaktionslenkung weitgehend vermieden werden kann, im Gasgemisch an und verdünnen das Acetylen. Es wird deshalb notwendig, in gewissen Zeitabständen das zu wiederholten Malen umgepumpte Gasgemisch abzublasen und durch Frischgas zu ersetzen. Die Analyse des Kondensates erfolgte nach einer Mikrodestillationsmethode, welche der von Berl und Althoff¹¹⁾ angegebenen ähnlich war.

Versuch 1. Als Kontaktmasse dienen Würfel aus Buchenholzkohle mit 3 bis 4 mm Kantenlänge. Temp. 580°.

Die Verweilzeit, die sich aus dem Volumen des Gasraumes und der in der Zeiteinheit umgepumpten Menge errechnet, beträgt bei allen Versuchen 6 bis 7 sek. Der in der Apparatur herrschende Überdruck beträgt 20 mm.

Gasanalyse nach einmaligem Durchgang:

C_nH_m 41,9% CH₄ 14,1% H₂ 42,7% N₂ 1,3%

Die Ausbeute an flüssigem Kondensat beträgt 68%. Nach 8 h war der Reaktionsraum infolge zu starker Kohlenstoffabscheidung verstopft, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einiger Versuche mit Katalysatoren verschiedenster Beschaffenheit.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß Eisen für die Kondensation von Acetylen äußerst ungünstig ist. Seine Anwesenheit bedingt selbst in geringer Konzentration (Befeuchten der Kohlenwürfel mit 1% Ferrinitratlösung) eine starke Zerschlagung des Moleküls unter starker Kohleabscheidung, die nach ganz kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ h) ein weiteres Umpumpen des Gases unmöglich macht. Ähnlich, wenn auch nicht so stark, wirkt die Anwesenheit von Kupfer, das eine starke Wasserstoffentwicklung, verbunden mit Kohleabscheidung verursacht.

Metallkatalysatoren, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff infolge ihrer hydrierenden Wirkung

*). 1. Mitteilung s. Ztschr. angew. Chem. 44, 192 [1931].

1) Auszug aus der Dissertation des einen von uns.

2) Berthelot u. a., Compt. rend. Acad. Sciences 111, 516 [1866].

3) Moissan, ebenda 122, 1240 [1896].

4) Rich. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1261 [1920].

5) Zelinsky, ebenda 57, I, 264 [1924].

6) Franz Fischer, Peters und Koch, Brennstoff-Chem. 10, 279, 383 [1929].

7) Peters, Ztschr. angew. Chem. 43, 858 [1930].

8) Krauch, Petroleum 25, 699 [1929].

9) Über die Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Lichtbogen s. a. Andriessens, D. R. P. 284 341, 285 111.

10) Siehe die 1. Mitteilung.

11) Berl und Althoff, Chem. Fabrik 3, 220 [1930].

günstig sind (siehe Franz Fischer, Peters und Koch¹²) haben auf die Kondensation von reinem Acetylen einen ungünstigen Einfluß. Als besonders ungünstig stellt sich die Verwendung von SiO_2 , z. B. bei Versuchen im Quarzrohr, heraus.

Tabelle 1.

Kontakt- substanz	Temp. °C	Versuchs- dauer in Stund. bis zum Ver- stopfen d. Rohres	Gasanalyse nach einmaligem Durch- pumpen in %			Bemerkungen	
			CnHm	CH_4	H_2		
Buchenholz- kohle m. Kupfer	550	3	16,9	40,4	39,5	3,2	Ölausbeute gering
Buchenholz- kohle mit Eisen	580	2	54,4	11,1	31,4	3,1	Ölausbeute gering
Porzellankugeln mit Wasserglas	610	45	89,3	3,7	3,4	3,6	
Porzellankugeln mit Wasserglas und Kohle . . .	610	35	86,3	8,2	0,9	4,6	Ölausbeute b. einmaligem Reaktionsab- lauf 87%
Porzellankugeln mit SnO_2 über- zogen	620	1	60,2	13,3	22,4	4,1	Ölausbeute gering
Porzellankugeln mit CaO über- zogen	620	1	63,2	12,3	22,6	1,9	Ölausbeute gering
Porzellankugeln mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ überzogen . . .	580	13	94,6	1,5	2,7	1,2	

Die Kontaktmassen mit sauren und alkalischen Eigenschaften, SnO_2 , CaO , wirken gleichfalls ungünstig. Trotz ihrer verschiedenen chemischen Beschaffenheit bewirken sie in nahezu gleichem Maße die Umwandlung des Acetylen zu Wasserstoff, Methan und Kohlenstoff.

Die schon von Zelinsky¹³) benutzte Buchenholzkohle läßt sich in ihrem günstigen Einfluß überbieten dadurch, daß man den Kohlenstoff nicht in aufgelockerter, großoberflächiger Form, sondern als dünnen kompakten Überzug anwendet. Es stellt sich heraus, daß großoberflächige Kohle¹⁴⁾ eine sehr starke Einwirkung unter Spaltung des Moleküls hervorruft, daß hingegen der dichte Überzug der Kohle auf Porzellankugeln bei langsamer Reaktion (wie aus den Gasanalysen nach einmaligem Durchleiten ersichtlich ist) die Kontaktmasse längere Zeit gebrauchsfähig erhält.

Allgemein scheidet sich bei den ungünstig, d. h. mit starker Kohlenstoffabscheidung verlaufenden Versuchen der Kohlenstoff voluminos großoberflächig ab, während bei richtiger Kondensation mit dauerhafter Kontaktwirkung die Oberfläche des Füllmaterials nach Beendigung des Versuchs mit einer dichten graphitartigen Kohleschicht überzogen ist. Ein solcher Überzug entstand z. B. bei Versuch 4, ohne daß der Kontakt während 45 h an Wirksamkeit eingebüßt hätte.

Es ist für die richtige Führung des Prozesses wesentlich, bei großer Strömungsgeschwindigkeit die primären Spaltprodukte aus dem Bereich hoher Temperatur zu bringen, bevor eine vollkommene Zerschlagung statt-

¹²⁾ Fischer, Peters und Koch, I. c.

¹³⁾ Zelinsky, I. c.

¹⁴⁾ S. a. Berl und Lind, „Die Crackung von Erdöl bei normalem Druck“, Petroleum 42, 43 [1930].

findet; denn die Bildung von Benzol aus Acetylen stellt eine exotherme Reaktion dar.



Die frei werdende Wärme muß dem reagierenden Gas entzogen werden. Dies kann zweckmäßig geschehen, wenn man dem Acetylen einen Stoff mit hoher spezifischer Wärme beimengt, der außerdem die Fähigkeit hat, abgeschiedene Kohle zu verbrennen. Franz Fischer hat festgestellt, daß sich Ermüdungserscheinungen an der Kontaktobерfläche durch Beimengungen von CO_2 vermeiden lassen.

Im Rahmen vorliegender Versuche wird festgestellt, daß sich der Vorgang der Acetylenkondensation wesentlich verbessern läßt, wenn man das Gas mit Wasserdampf belädt.

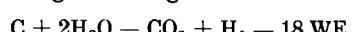
Versuch 8: Als Kontaktsubstanz dienen Porzellankugeln von 2 mm Radius. Das Acetylen passiert zwei Waschflaschen mit H_2O , deren Temperatur auf 65 und 60° gehalten wird. Durch diese Anordnung ist eine konstante Beladung des Acetylenstroms mit Wasserdampf, die einem Partialdruck von 150 mm entspricht, gewährleistet. Um ein Springen des Glasrohres an der Eintrittsstelle in den Ofen zu verhindern, wird das Glasrohr am oberen Ende mittels eines Heizdrähtes auf etwa 300° erwärmt.

Temperatur 740°, Verweilzeit 3 bis 4 sek.
Gasanalyse:

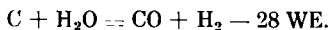
CO_2	CnHm	CH_4	H_2	N_2
6,6	88,2	—	—	5,2 nach einmaligem Durchgang
5,0	54,2	8,4	18,6	13,8 nach 21stündigem Umpumpen.

Der Versuch wurde nach 50 h abgebrochen, ohne daß sich die stündlich erhaltene Ausbeute irgendwie geändert hat. Die Porzellankugeln waren mit einem Anflug festhaftender Kohle überzogen. Die Ausbeute an flüssigem Endprodukt beträgt 98,8% des zugeführten Acetylen.

Der zugesetzte Wasserdampf wirkt hauptsächlich im Sinne der Wassergasbildung:



Da kein Kohlenoxyd nachzuweisen ist, kommt die Reaktion



kaum in Betracht.

Diese Kohlendioxydbildung bedeutet einen Energieverlust, durch welchen dem reagierenden Acetylen Wärme entzogen wird. Sie verhindert infolgedessen die Entstehung von CH_4 und H_2 in größeren Mengen, deren Bildung einen Verlust an wertvollen Stoffen zur Folge hat, und verhindert zugleich eine allzu starke Kohlenstoffablagerung auf der Oberfläche des Füllmaterials.

Versuch 9 wurde bei Gegenwart einer größeren Menge Wasserdampf vorgenommen. Die Temperatur der Waschflaschen betrug 85 bzw. 80° entsprechend einer Wasserdampftension von 450 mm.

Reaktionstemperatur 740°.

Gasanalyse:

CO_2	CnHm	CO	CH_4	H_2	N_2
7,4	83,3	—	1,4	3,2	4,7 nach 6ständigem Umpumpen
7,8	73,0	—	2,2	10,8	6,2 nach 23ständigem Umpumpen

Die größere Wassermenge bedingt eine stärkere Milderung der Spaltungsreaktionen. Die Bildung von Methan und Wasserstoff tritt immer stärker in den Hintergrund.

Außer in der Anwesenheit von Kohlendioxyd äußert sich die Teilnahme des Wassers an der Reaktion in der

chemischen Beschaffenheit des Kondensates. Dieses trennt sich in eine wässrige und eine wasserunlösliche Schicht. In dem wässrigen Anteil sind sauerstoffhaltige organische Körper, Säuren und Aldehyde, in sehr geringer Konzentration vorhanden. Blaues Lackmuspapier wird eben noch rot, ammoniakalische Silbernitratlösung wird reduziert. Mit Eisenchlorid lassen sich phenolartige Bestandteile nachweisen.

Auch auf die Siedeanalyse des Kondensates hat der anwesende Wasserdampf eine günstige Wirkung ausgeübt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich wird.

Tabelle 2. Kondensatanalyse.

Kontakt	Siedeanalyse in Vol. %						Bei 25 mm Druck bis 200°	Rückstand	Spez. Gew. d. Gesamt- kondensats
	bis 80°	80–85°	85–150°	150–215°	215–250°				
Buchenholzkohle	0,5	30,1	10,0	5,2	14,4	9,2	17,6	13,5	0,9657
Porzellankugeln mit Na_2SiO_3 mit Kohleüberzug	2,5	33,3	9,0	12,2	7,0	10,4	13,0	12,6	0,954
Porzellankugeln bei Gegenwart von H_2O -Dampf (60°)	2,9	35,9	17,4	16,0	6,7	4,2	9,3	7,6	0,939
Porzellankugeln bei Gegenwart von H_2O -Dampf (80°)	8,0	42,1	12,6	10,9	4,2	5,3	10,2	6,7	0,9286

Die flüssigen Anteile sind im wesentlichen aromatischer Natur. Es konnten die wichtigsten Vertreter der aromatischen Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden, wie Benzol, Toluol, Xylole, in den höheren Fraktionen Styrol, Inden, Naphthalin, Anthracen, Reten. Außerdem befanden sich in fast allen Fraktionen Körper vom Typus $\text{R} - \text{C} \equiv \text{H}$, welche mit Silbernitrat einen im Trockenzustand höchst explosiven Niederschlag lieferten.

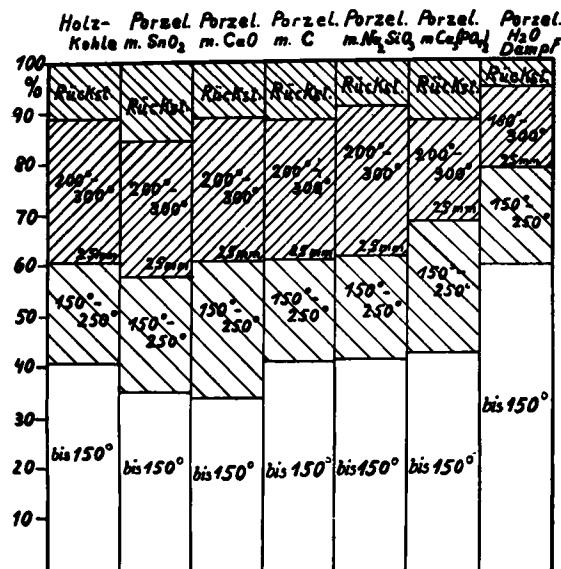


Abb. 1. Vergleich der Kondensatanalysen.

Diese Körper wurden in gesteigertem Maße bei den Versuchen mit Wasserdampfzusatz festgestellt.

Unter dem Einfluß des Wasserdampfes wird die Bildung der niedrigsiedenden Benzolfraktionen begünstigt. Bei Verwendung von Porzellankugeln mit Wasserglasüberzug gingen vom Kondensat 44,8% bis 150° über, gegenüber 62,7% bei Anwesenheit von Wasserdampf. Dementsprechend wird die Bildung von Naphthalin zurückgedrängt.

In Abbildung 1 ist ein Vergleich der Kondensatanalysen bei Verwendung verschiedener Kontaktstoffe wiedergegeben.

Die Lebensdauer der einzelnen Katalysatoren gibt Abb. 2 wieder. Als Ende der Gebrauchsfähigkeit ist der Punkt gewählt, bei dem das Rohr durch abgeschiedenen Kohlenstoff verstopft war. Bei den Versuchen unter Zusatz von Wasserdampf wurde abgebrochen, ohne daß in der angegebenen Zeit eine Veränderung der Beschaffenheit des Kontaktes zu beobachten war.

Über die Vorgänge, die sich bei der Spaltung und Kondensation gasförmiger Kohlenwasserstoffe abspielen, ist von Berl und Forst (l. c.) eingehend berichtet worden. Die hohe Temperatur, deren das Acetylen zu

seiner Kondensation bedarf, macht auch hier die Annahme notwendig, daß die Reaktion mit einer Spaltung des Acetylens beginnt unter Bildung reaktionsfähiger Radikale. Je nach den Bedingungen tritt eine Lösung der Wasserstoff- oder Kohlenstoffbindung ein.

In gleicher Weise, wie bei der Äthylenkondensation, entstehen zu beträchtlichen Anteilen Toluol und Xylole, so daß man Berechtigung zu der Annahme hat, daß neben dem Äthylen das Acetylen ein wichtiges Zwischenprodukt bei den Vorgängen darstellt, welche bei der Ver-

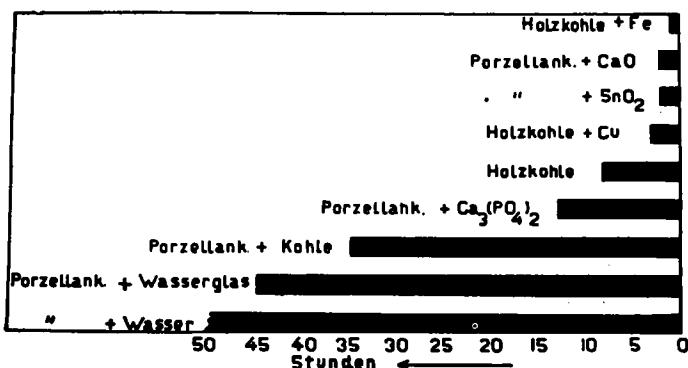


Abb. 2. Versuchsdauer bei Gegenwart verschiedener Kontaktstoffe.

kokung zur Bildung des aromatischen Steinkohlenteers führen.

Zusammenfassung.

Zwischen 600° und 700° vollzieht sich die Kondensation des Acetylens zu aromatischen Anteilen mit guter Ausbeute an Kohle als Katalysator.

Großoberflächige Kohle begünstigt den Zerfall in die Elemente und bewirkt starke Methanbildung.

Kontakte, welche Fe und Cu sowie SnO_2 , CaO und SiO_2 enthalten, sind für die Kondensation ungünstig.

Die Ausbeute an flüssigen, als Betriebsstoffe wichtigen Produkten wird erhöht durch Zusatz von Wasserdampf. Unter diesen Umständen werden bei 740° 98,8% des Acetylens in flüssige Anteile umgewandelt, ohne daß nach längerer Betriebsdauer die Wirksamkeit des Kontaktes merklich nachgelassen hat.

[A. 16.]